

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-219225

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
|---------------------------|------|----------------|---|
| C 0 9 J 179/08 | | C 0 9 J 179/08 | Z |
| 163/00 | | 163/00 | |
| H 0 5 K 3/38 | | H 0 5 K 3/38 | E |
| // C 0 8 G 59/50 | | C 0 8 G 59/50 | |
| (C 0 9 J 179/08 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|----------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平9-35735 | (71) 出願人 | 000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目12番15号 |
| (22) 出願日 | 平成 9 年(1997) 2 月 5 日 | (72) 発明者 | 作山 浩 茨城県北茨城市華川町中妻431-12-204 |
| | | (72) 発明者 | 江 怜萩 茨城県北茨城市華川町白場547- 1 |
| | | (72) 発明者 | 林 正添 茨城県北茨城市華川町白場577 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 俊夫 |

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 汎用の有機溶媒に可溶性のシロキサンポリイミドを接着性成分とする接着剤組成物において、その室温条件下における接着性を改善せしめたものを提供する。

【解決手段】 ジアミノポリシロキサン-脂環状ジアミン混合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなるシロキサンポリイミド、エポキシ樹脂、ジアミン系硬化剤、フッ素系界面活性剤および有機溶媒を含む接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアミノポリシロキサン-脂環状ジアミン混合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなるシロキサンポリイミド、エポキシ樹脂、ジアミン系硬化剤、フッ素系界面活性剤および有機溶媒を含有してなる接着剤組成物。

【請求項2】 フレキシブルプリント基板の基材-銅箔間の接着に用いられる請求項1記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤組成物に関する。更に詳しくは、室温条件下においても良好な接着性を発揮するポリイミド系接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、フレキシブルプリント基板における基材-銅箔間の接着には、芳香族ポリイミド等を主成分とする耐熱性接着剤が用いられている。しかしながら、芳香族ポリイミドは一般に汎用の有機溶媒には溶解しないので、その前駆体である芳香族ポリアミック酸の溶液として使用されており、具体的には溶液の塗布および乾燥に引続いて、高温で長時間加熱するというイミド化処理工程を必要としており、この際ボイド現象の発生や電子部品自体の熱的な劣化がみられるなどの問題があった。

【0003】一方、特開昭61-118424号公報、特開平1-121325号公報などには、溶媒可溶性のシロキサンポリイミドが開示されているが、これらの先行技術には耐熱性が低いという問題、種々の有機溶媒に対する溶解性が必ずしも十分ではないという問題、フレキシブルプリント基板に塗布して乾燥するとその基板が大きくカールするという問題などがみられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】出願人は先に、汎用の有機溶媒に可溶性のシロキサンポリイミドであって、これをフレキシブルプリント基板の基材-銅箔間接着の接

| R | R ₁ | R ₂ |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| (CH ₂) ₃ | CH ₃ | CH ₃ |
| (CH ₂) ₄ | CH ₃ | CH ₃ |
| (CH ₂) ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ |
| p-C ₆ H ₄ | CH ₃ | CH ₃ |

【0010】実際には、市販品、例えば東芝シリコン製品TSL9386、TSL9346、TSL9306、東レ・ダウコーニング製品BY16-853U、信越化学製品X-22-161AS、日本ユニカー製品F2-053-01等を用いることができる。

【0011】また、他方のジアミン化合物である脂環状ジアミンとしては、一般にシクロヘキサン環を1個以上有するジアミン、例えば1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン等が単独であるいは混合物として用いられる。

* 着剤の主成分として用いた接着剤組成物として、ジアミノポリシロキサン-脂環状ジアミン混合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなる溶媒可溶性シロキサンポリイミド、エポキシ樹脂、ジアミン系硬化剤および有機溶媒を含有する接着剤組成物を提案している(特願平8-354,825号)。

【0005】このような組成を有する接着剤組成物は、耐熱接着性にはすぐれているが、室温条件下における接着性の点では必ずしも満足されるものではなく、新たにその点での改善が求められた。

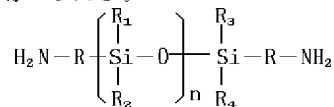
【0006】本発明の目的は、汎用の有機溶媒に可溶性のシロキサンポリイミドを接着性成分とする接着剤組成物において、その室温条件下における接着性を改善せしめたものを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、ジアミノポリシロキサン-脂環状ジアミン混合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物との共重合体よりなるシロキサンポリイミド、エポキシ樹脂、ジアミン系硬化剤、フッ素系界面活性剤および有機溶媒を含有する接着剤組成物によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】芳香族テトラカルボン酸二無水物と反応するジアミン化合物の一方の成分であるジアミノポリシロキサンとしては、次のような一般式で表わされる化合物が用いられる。



R: 炭素数2~6、好ましくは3~5の2価の炭化水素基

R₁~R₄: 炭素数1~5の低級アルキル基、フェニル基

n: 0~30の整数、好ましくは4~12の整数

【0009】この化合物としては、RおよびR₁~R₄が次のような置換基の組合せである化合物が例示される。

| R ₃ | R ₄ |
|-----------------|-------------------------------|
| CH ₃ | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₃ |
| CH ₃ | C ₆ H ₅ |
| CH ₃ | CH ₃ |

※【0012】これらのジアミノポリシロキサンと脂環状ジアミンとは、前者が約95~5モル%、好ましくは約80~40モル%の割合で、また後者が約5~95モル%、好ましくは約20~60モル%の割合で用いられる。後者の割合がこれより少ないと、耐熱接着効果にもすぐれた接着剤組成物を得ることができず、一方これより多い割合で用いられると、柔軟性に欠ける接着組成となる。

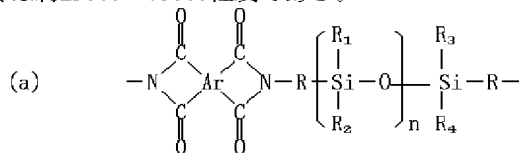
【0013】これらのジアミン化合物混合物と反応する芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',

4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、4,4'-ビフタル酸二無水物、2,2'-ジフタル酸二無水物プロパン、ジフタル酸二無水物メタン、ピロメリット酸二無水物、2,2'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物等が、ジアミン化合物混合物に対して等モルの割合で用いられる。

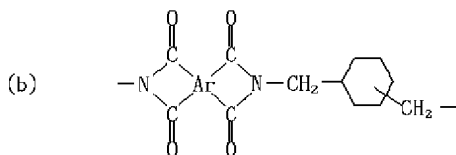
【0014】ジアミン化合物混合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物との反応は、好ましくはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒中で行われるが、この他にクレゾール、ピリジン等の極性溶媒中でも行われる。実際には、芳香族テトラカルボン酸二無水物の極性溶媒溶液中に、約0~10℃でジアミン化合物混合物を滴下することによって行われる。

【0015】この反応生成物は、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸であるので、それをポリイミド化するための脱水反応が行われる。脱水反応は、好ましくは無水酢酸等の脱水剤を用い、約100~200℃で反応させることによって行われる。

【0016】ポリイミド化反応の生成物であるシロキサンポリイミドは、例えば脂環状ジアミンがビス(アミノメチル)シクロヘキサンである場合、次のような一般式で表わされる繰返し単位(a)および(b)を有するブロック共重合体とも考えられ、その重量平均分子量Mw(GPCによる測定；ポリスチレン換算)は約10000~100000、好ましくは約25000~75000程度である。



および



Ar：芳香族テトラカルボン酸残基

【0017】得られたシロキサンポリイミドは、そこにエポキシ樹脂、ジアミン系硬化剤、フッ素系界面活性剤および有機溶媒を添加することにより、接着剤組成物を形成させる。

【0018】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビフェニル型、グリシジルアミン型、ノボラック型等の任意のものなどが用いられ、実際には市販品、例えば油化シェルエポキシ製品エピコート154、604、871、828等が用いられる。これらのエポキシ樹脂は、シロキサンポリイミド100重量部に対して約0.1~30重量部、好ましくは約0.1~10重量部の割合で用いられる。エポキシ

樹脂の使用割合がこれより少ないと、接着性が低下するようになり、一方これより多い割合で用いられると、耐熱性が低下するようになる。

【0019】ジアミン系硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるものであり、例えば4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等が、シロキサンポリイミド100重量部当たり約0.1~30重量部、好ましくは約0.1~10重量部の割合で用いられる。

【0020】また、フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム等のパーフルオロ脂肪族カルボン酸アンモニウム、パーフルオロヘキセニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム等が用いられ、実際には市販品、例えばネオス製品のPFEタイプ、DFEタイプ、FTタイプのものなどが、シロキサンポリイミド100重量部当たり約0.1~10重量部、好ましくは約1~5重量部の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、室温条件下における接着性の改善が達成されず、一方これ以上の割合で用いられると、シロキサンポリイミドと相分離してきれいなフィルムが得られないようになる。

【0021】以上の各成分は、メチルエチルケトン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン等の汎用低沸点有機溶媒に、約10~50重量%、好ましくは約20~40重量%の固形分濃度で溶解させ、そこに接着剤組成物溶液を形成させる。

【0022】この接着剤組成物溶液は、フレキシブルプリント基板の基材-銅箔間の接着などに有効に用いられる。使用に際しては、この溶液がポリイミドフィルム等のフレキシブル基材に塗布され、そこにプリント配線を構成する銅箔を貼り合わせ、例えば約185℃で約100秒間程度加熱し、更に約180℃程度で約12時間程度キュアすることにより、有効な接着が行われる。

【0023】

【発明の効果】本発明によって提供される新規なシロキサンポリイミドを有効な接着成分とする接着剤は、非プロトン性極性溶媒にさえも不溶性であった芳香族ポリイミドを汎用低沸点有機溶媒にも可溶性としてマイルドな接着塗布条件を可能とし、また従来の芳香族ポリイミド系接着剤のように高温、長時間の圧着を必要としないで、低温、短時間での接着を可能とするばかりではなく、室温条件下での接着性の点でもすぐれた効果を示している。更に、この接着剤組成物を用いて基材-銅箔間が有効に接着されたフレキシブルプリント基板には、基板が大きくカールするなどといった現象もみられない。

【0024】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0025】実施例1~3

5

容量100mlのセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下に3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物1.61g(5ミリモル)およびN-メチルピロリドン15mlを仕込み、その溶液を水で冷却する。そこに、それぞれ所定量のジアミノポリシロキサン[東芝シリコン製品TSL9386; 前記一般式でRは(CH₂)₃基、R₁~R₄はいずれもCH₃基]および1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを約0~10℃の温度を保ちながら添加した後、室温下で30分間攪拌して溶解させた。その後、50℃に昇温させ、更に3時間攪拌した後、200℃に昇温させて3時間攪拌して脱水反応させた。反応終了後、水中への再沈によって、シロキサンポリイミドを得た。

【0026】得られたシロキサンポリイミド100重量部に対し、エポキシ樹脂(エポコート604)1重量部、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン1重量部およびフッ素系界面活性剤(ネオス製品PFE-800B)1重量部を添加して、固形分濃度40重量%のメチルエチルケトン溶液として調製した。この溶液を、ポリイミドフィルムに塗布し、140℃で5分間乾燥させた後、37kg/cm²G、185℃の条件下で30秒間予熱した後70秒間プレスして銅箔と貼り合わせ、更に180℃で4時間(実施例1)、12時間(実施例2)または24時間(実施例3)キュアし、室温条件下での90°ピール

6

強度(引張強度)を測定した。

【0027】実施例4~6

実施例1~3において、エポキシ樹脂としてエポコート154が5重量部用いられた。

【0028】実施例7

実施例2において、ジアミノポリシロキサンとして東レ・ダウコーニング製品BY16-853U[前記一般式でRは(CH₂)₃基、R₁~R₄はCH₃基]を同量用いてシロキサンポリイミドを製造し、それを用いての接着剤組成物の調製および室温条件下での90°ピール強度の測定が行われた。

【0029】得られた結果は、次の表に示される。なお、カッコ内の値は、フッ素系界面活性剤を添加しない接着剤組成物についての測定値である。

| 実施例 | ピール強度(kg/cm) |
|-----|--------------|
| 1 | 1.24 (0.89) |
| 2 | 1.33 (0.81) |
| 3 | 1.38 (0.81) |
| 4 | 1.53 (0.95) |
| 5 | 1.30 (0.95) |
| 6 | 1.41 (0.95) |
| 7 | 1.13 (0.93) |

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 09 J 163:00)

識別記号

F I